

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09069562 A**

(43) Date of publication of application: **11.03.97**

(51) Int. Cl

H01L 21/768

H01L 21/265

H01L 21/312

(21) Application number: **07227294**

(22) Date of filing: **10.08.95**

(30) Priority: **14.09.94 JP 06247050**
22.11.94 JP 06312774
27.03.95 JP 07 94318
21.06.95 JP 07179506

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **WATANABE HIROYUKI**
MIZUHARA HIDEKI
JITSUZAWA YOSHISUE
HIRASE MASAKI
AOE HIROYUKI

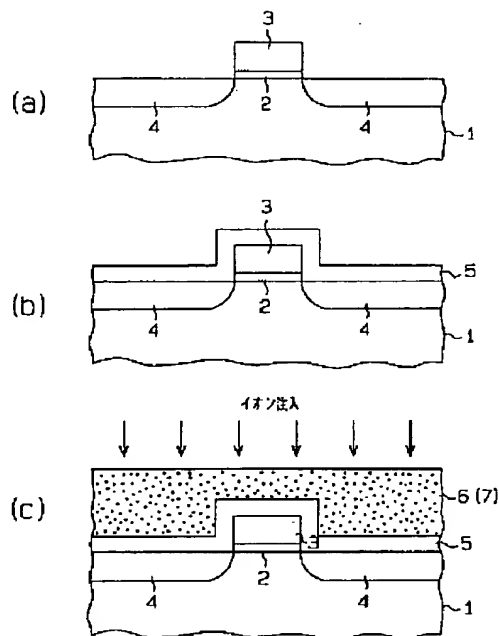
(54) **SEMICONDUCTOR DEVICE AND FABRICATION THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decompose the organic components contained in an organic SOG film while reducing moisture and hydroxy group contained therein.

SOLUTION: A gate insulation film 2, a gate electrode 3, and a source-drain region 4 are formed on a single crystal silicon substrate 1. A silicon 5 is then deposited on the entire surface of a device by plasma CVD followed by deposition of organic SOG 6 thereon. Subsequently, the organic SOG 6 is doped with ions selected from a group of silicon fluoride ion, boron fluoride ion, argon fluoride ion, and nitrogen ion thus decomposing the organic components while reducing moisture and hydroxy group contained in the film. Consequently, the organic SOG 6 is changed into a modified SOG 7.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(10)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号
特開平9-69562
(43)公開日 平成9年(1987)3月11日

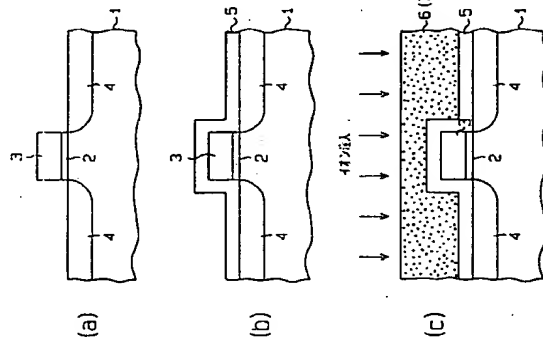
(51)Int.Cl.	H01L 21/768	縦列記号	戸内整理番号	F I	技術表示箇所
	21/265			H01L 21/50	S
	21/312			21/312	Z
					N
					W
				21/265	Q
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 30 頁)					
(21)出願番号	特開平7-22794	(71)出願人	000001889		
			三井物産株式会社		
(22)出願日	平成7年(1995)8月10日	(72)発明者	渡辺 裕之		
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三井物産株式会社内		
(31)優先権主張番号	特開平6-247050	(72)発明者	水原 秀徳		
(32)優先日	平6(1994)9月14日		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三井物産株式会社内		
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者	実沢 佳居		
(31)優先権主張番号	特開平6-312774		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三井物産株式会社内		
(32)優先日	平6(1994)11月22日		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三井物産株式会社内		
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 恩田 博宣		
(31)優先権主張番号	特開平7-94318		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三井物産株式会社内		
(32)優先日	平7(1995)3月27日		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三井物産株式会社内		
(33)優先権主張国	日本 (JP)				

(54) [発明の名称] 半導体装置の製造方法および半導体装置

(57) [要約]

【課題】有機SOG膜に含まれる有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分および水酸基を減少させる。

【解決手段】単結晶シリコン基板1の上にゲート絶縁膜2、ゲート電極3、ソース・ドレイン領域4が形成される。次に、プラズマCVD法を用いて、デバイス全面にシリコン酸化膜5が形成される。続いて、シリコン酸化膜5の上に有機SOG膜6が形成される。そして、イオン注入法を用いて、フッ化シリコンイオン、フッ化ボロンイオン、アルゴンイオン、ボロンイオン、窒素イオンから選択された一つのイオンを有機SOG膜6にドーピングすることで、有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分および水酸基を減少させる。その結果、有機SOG膜6は改質されたSOG膜7に変えられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 SOG膜にイオン注入を行う工程を備えた半導体装置の製造方法。

【請求項2】 不活性ガスイオン、III b, IVb, V b, VIb, VII b, IVa, Vaの各族の元素単体イオン、またはこれら元素の化合物イオンからなるグループから選択された少なくとも一つのイオンをイオン注入法を用いてSOG膜にドーピングする工程を備えた半導体装置の製造方法。

【請求項3】 不活性ガスイオン、ボロン、窒素、酸素、アルミ、イオウ、塩素、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、臭素、アンチモン、ヨウ素、インジウム、スズ、テルル、鉛、ビスマス、チタン、ニオブ、ハフニウム、タンタルの元素単体イオンまたはこれら元素の化合物イオン、フッ素の化合物イオンからなるグループから選択された少なくとも一つのイオンをイオン注入法を用いてSOG膜にドーピングする工程を備えた半導体装置の製造方法。

【請求項4】 不活性ガスイオン、ボロンもしくは酸素の元素単体イオン、またはこれら元素の化合物イオンからなるグループから選択された少なくとも一つのイオンをイオン注入法を用いてSOG膜にドーピングする工程を備えた半導体装置の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法において、前記SOG膜は有機SOG膜または無機SOG膜である半導体装置の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法によって形成されたSOG膜を多層配線間の層間絶縁膜として用いる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体装置の製造方法および半導体装置に係り、詳しくは、SOG (Spin on Glass) 膜の製造方法および当該SOG膜を用いた層間絶縁膜に関するものである。

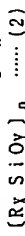
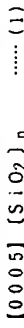
【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路のさらなる高集積化を実現するために、配線の微細化および多層化を進めることが要求されている。配線を多層化するには各配線間に層間絶縁膜を設けるが、その層間絶縁膜の表面が平坦でないと、層間絶縁膜の上部に形成された配線に段差が生じて配線などの故障を引き起こされる。従って、層間絶縁膜の表面を平坦化する技術は平坦化技術と呼ばれ、デバイスの表面を平坦化する技術は平坦化技術と呼ばれ、配線の微細化および多層化に伴ってますます重要になっている。

【0003】 平坦化技術において最も多用される層間絶縁膜としてSOG膜があり、特に層間絶縁膜材料のプロパティを利用した平坦化技術において盛んな検討がな

れている。SOGとは、シリコン化合物を有機溶剤に溶解した溶液、および、その溶液から形成される、酸化シリコンを主成分とする膜の総称である。SOG膜を形成するには、まず、シリコン化合物を有機溶剤に溶解した溶液を基板上に滴下して基板を乾燥させる。すると、当該溶液の液膜は、乾燥によって形成される基板上の段差に対して、その凹部には厚く、その凸部には薄く、段差を緩和するように形成される。その結果、当該溶液の液膜の表面は平坦化される。次に、熱処理が施されると、有機溶剤が蒸発すると共に重合反応が進行して、表面が平坦なSOG膜が形成される。

【0004】 SOG膜には、一般式(1)で表されるように、シリコン化合物中に有機成分を含まない無機SOG膜と、一般式(2)で表されるように、シリコン化合物中に有機成分を含む有機SOG膜とがある。



(n, X, Y; 整数, R; アルキル基またはアリール基)

無機SOG膜は、水分および水酸基を多量に含んでいる上に、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法によって形成されたシリコン酸化膜に比べて脆弱であり、膜厚を0.5 μm以上にすると熱処理時にクラックが発生し易いという欠点がある。

【0006】 一方、有機SOG膜は、分子構造上、アルキル基またはアリール基で結合が閉じている部分があるため、熱処理時におけるクラックの発生が抑制され、膜厚を0.5～1 μm程度にすることができ、従って、有機SOG膜を用いれば、膜厚の大きな層間絶縁膜を得ることができ、基板上の大きな段差に対しても十分な平坦化が可能になる。

【0007】 しかし、有機SOG膜には有機成分が含まれているため、ピアホールを開門する際のエッチングにおいて、四フッ化炭素と水素との混合ガス系(CF₄+H₂)を用いるとエッチングレートが速くなる。そのため、有機SOG膜にピアホールを開門する際のエッチングでは、四フッ化炭素と酸素の混合ガス系を用いる必要がある。一般に、層間絶縁膜にピアホールを開門する際のエッチングでは、エッチングマスクとしてフォトリソグラフィが用いられる。しかし、四フッ化炭素と酸素の混合ガス系をエッチングガスとして用いると、フォトリソグラフィでもエッチングが速くしてしまう。その結果、フォトリソグラフィでマスクされている有機SOG膜でもエッチングが速く、微細なピアホールを正確に形成することができなくなる。

【0008】 また、無機SOG膜に比べれば少ないものの、有機SOG膜にも水分および水酸基が含まれている。さらに、SOG膜の絶縁性および機械的強度は、CVD法によって形成されたシリコン酸化膜に比べて低い。そのため、一般に、SOG膜を層間絶縁膜として用

ート絶縁膜2 (厚さ: 100 Å) およびゲート電極3 (厚さ: 2000 Å) が形成される。そして、ゲート絶縁膜2およびゲート電極3をマスクとするイオン注入法を用いて、基板1にn型(またはp型)不純物がドーパされ、ソース・ドレイン領域4が自己整合的に形成されてMOSTランジスタが完成される。

【0037】次に、図1(b)に示すように、プラズマCVD法を用いて、デパイズの全面にシリコン酸化膜5 (厚さ: 1500 Å) が形成される。尚、このプラズマCVD法で用いられるガスは、モノシランと酸化窒素 ($\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$)、モノシランと酸素 ($\text{SiH}_4 + \text{O}_2$)、TEOS (Tetra-ethoxy-silane) と酸素 ($\text{TEOS} + \text{O}_2$) などであり、成膜温度は300～900℃である。

【0038】続いて、図1(c)に示すように、シリコン酸化膜5の上に有機SOG膜6が形成される。有機SOG膜6の組成は $[\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}(\text{OH})_3]$ で、その膜厚は1000 Åである。その形成方法は、まず、前記組成のシリコン化合物のエタノール溶液を基板1の上に滴下し、基板を回転速度: 4800 rpmで20秒間回転させ、並流溶剤の液膜を基板1の上に形成させる。このとき、そのエタノール溶液の液膜は、基板1上の微塵に対して、その内部には溶け、その表面には薄く、液膜を被覆するよう形成される。その結果、エタノール溶液の液膜の表面は平坦化される。次に、室温で乾燥中において、100℃で1分間、200℃で1分間、300℃で1分間、22℃で1分間、300℃で30分間、順次熱処理が行われると、エタノールが蒸発すると共に重合反応が進行して、表面が平坦な有機SOG膜6が形成される。

【0039】そして、イオン注入法を用いて後記するグループから選択された一つのイオンを有機SOG膜6にドーパすること、有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分および水蒸気を減少させる。その結果、有機SOG膜6は、有機成分が含まれず、水分および水蒸気が僅かしか含まれないSOG膜 (以下、改質SOG膜という) 7に変わられる。

【0040】次に、図2(a)に示すように、プラズマCVD法を用いて、改質SOG膜7の上にシリコン酸化膜8 (厚さ: 200 Å) が形成される。シリコン酸化膜8の形成条件はシリコン酸化膜5と同じである。

【0041】続いて、図2(b)に示すように、四フッ化炭素と水素の混合ガスをエッチングガスとして用いる異方性エッチングが行われ、ソース・ドレイン領域4の上の各膜5～8にビアホール9が形成される。

【0042】その後、図2(c)に示すように、スパッタ法を用いてビアホール9内を含むデパイズの全面にアルミニウム膜が堆積され、そのアルミニウム膜が所望のパターンになるように異方性エッチングが行われてソース・ドレイン電極 (ソース・ドレイン電極) 10が形成される。

【0043】本実施形態の製造方法によれば、以下の作用および効果を得ることができる。

①シリコン酸化膜5と改質SOG膜7とシリコン酸化膜8とからなる3層構造の層間絶縁膜11がMOSTランジスタの上に形成されている。改質SOG膜7は有機SOG膜6と同様に、分子構造上、アルキル基またはアリール基で結合が閉じている部分があるため、熱処理時におけるクラックの発生が抑制され、膜厚0.5～1.0 μm程度にすることができ、従って、改質SOG膜7を用いれば、層間絶縁膜11の膜厚を大きくすることができ、基板1上の大きな微塵に対して十分な平坦化が可能になる。

【0044】②各シリコン酸化膜5、8と改質SOG膜7が堆積されたサンドウィッチ構造が採用されているのは、層間絶縁膜11全体としての絶縁性および機械的強度を高めるためである。また、シリコン酸化膜5が設けられているのは、改質SOG膜7に腐食に耐えられる水分および水蒸気がMOSTランジスタに与える影響を無くするためである。そして、シリコン酸化膜8が設けられているのは、改質SOG膜7が大気中の水分を吸収するのを防ぐためである。

【0045】③改質SOG膜7には有機成分が含まれていないため、ビアホール9を形成するためのエッチングを、四フッ化炭素と水素の混合ガス系の空間中に行うことができる。そのため、当該エッチングにおいて、エッチングマスクとしてフォトリソレジストを用いた場合でも、そのフォトリソレジストが侵食されることはなく、そのフォトリソレジストでマスクされている改質SOG膜7がエッチングされることもない。従って、微細なビアホール9を正確に形成することができる。

【0046】④改質SOG膜7には有機成分が含まれていないため、改質SOG膜7のエッチングレートは各シリコン酸化膜5、8と同じになる上に、エッチングマスクとして用いたフォトリソレジストを除去する際のエッチング処理時に改質SOG膜7が吸収することはない。そのため、改質SOG膜7にクラックが生じることはなく、ビアホール9を形成する際にリセスが発生することはない。従って、ビアホール9内にアルミニウム膜を十分に埋め込むことが可能になり、ソース・ドレイン電極10とソース・ドレイン領域4との間のコンタクトを良好にすることができ、

【0047】⑤改質SOG膜7には有機成分が含まれず、水分および水蒸気が僅かしか含まれないため、各シリコン酸化膜5、8を省いて改質SOG膜7を単層で用いることもできる。

【0048】(第2実施形態) 次に、本発明を具体化した第2実施形態の製造方法を図3および図4に従って説明する。尚、本実施形態において、第1実施形態と同じ構成部材については符号を等しくしてその詳細な説明を省略する。

【0049】まず、図3(a)に示すように、p型(またはn型)単結晶シリコン基板1の上にゲート絶縁膜2およびゲート電極3が形成され、ソース・ドレイン領域4が形成されてMOSTランジスタが完成される。そして、デパイズの全面に層間絶縁膜21が形成され、ソース・ドレイン領域4の上の層間絶縁膜21にビアホール22が形成される。その後、スパッタ法を用いてビアホール22内を含むデパイズの全面にアルミ膜が堆積され、そのアルミ膜が所望のパターンになるように異方性エッチングが行われてソース・ドレイン電極 (ソース・ドレイン電極) 10が形成される。

【0050】次に、図3(b)に示すように、デパイズの全面にシリコン酸化膜5が形成される。続いて、図3(c)に示すように、シリコン酸化膜5の上に有機SOG膜6が形成され、イオン注入によって有機SOG膜6は改質SOG膜7に変わられる。

【0051】そして、図4(a)に示すように、改質SOG膜7の上にシリコン酸化膜8が形成され、層間絶縁膜11が形成される。次に、図4(b)に示すように、四フッ化炭素と水素の混合ガスをエッチングガスとして用いる異方性エッチングが行われ、各膜5～8にビアホール9が形成される。

【0052】続いて、図4(c)に示すように、スパッタ法を用いてビアホール9内を含むデパイズの全面にアルミ膜が堆積され、そのアルミ膜が所望のパターンになるように異方性エッチングが行われて層間絶縁膜23が形成される。

【0053】このように、本実施形態では、第1実施形態としてのソース・ドレイン電極10の上に、層間絶縁膜11を介して第2実施形態としての層間絶縁膜23が形成されている。この場合でも、MOSTランジスタおよび第1配線層に影響を与えることなく第1実施形態と同様の作用および効果を得ることができる。

【0054】改質SOG膜7の構造および各種特性次に、改質SOG膜7の構造および各種特性について調べた結果を述べる。改質SOG膜7の構造については、FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 法、SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 法、ESR (Electron Spin Resonance) 法、TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) 法を用いて詳細に、プラズマ耐性、および吸湿性の評価結果とあわせて検討した。改質SOG膜7の電気的特性については、アルミニウム電極を用いたMOS (Metal Oxide Semiconductor) キャパシタを作成し、高周波C-V (Capacitance Voltage) 法を用いて評価した。

【0055】①熱安定性に関して、耐熱性、プラズマ耐性、水分透過性、吸湿性に着目して評価した。耐熱性は、室温で開封して熱処理した後の膜の厚さに着目して評価した。また、TDS法を用いて膜中のガスを分析し、FT-IR法による赤外線吸収スペクトル (FT-IR スペク

トル) の変化と比較して検討した。プラズマ耐性は、プラズマ (レジストをエッチングする条件) に晒した前後の膜の厚さおよび赤外線吸収スペクトルの変化に着目して評価した。吸湿性や水分透過性については、クリンナー試験内に放置した前後、およびプレシシャ・クーラー試験 (PCT) を行った前後の赤外線吸収スペクトルの変化に着目して評価した。各SOG膜6、7の膜厚は、断面SEM (Scanning Electron Microscope) 法を用いて評価した。各SOG膜6、7の電気的特性は、(100) n型単結晶シリコン基板上にアルミニウム電極を用いたMOSキャパシタを作成し、高周波C-V (Capacitance Voltage) 法を用いて評価した。MOSキャパシタは電極形成後に、フォーミングガス ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/9$) 中で150℃で15分の熱処理を施した。

【0056】A. 改質SOG膜7の構造変化
①A-1. 改質SOG膜7中の化学結合 (FT-IR法) 図5に、有機SOG膜6に種々のイオンが注入された直後の赤外線吸収スペクトルをFT-IR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー: 140keV、ドーズ量: $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ であり、イオン注入後に300℃で30分間の熱処理が行われる。また、イオン注入後の熱処理については省いても同様の結果を得ることができる。

【0057】図5において、グラフ5-1は有機SOG膜6の形成直後 (イオン注入が行われる前)、グラフ5-2はフッ化シリコン (SiF_3) イオンが注入された直後、グラフ5-3はフッ化シリコン (BF_2) イオンが注入された直後、グラフ5-4はアルゴンイオンが注入された直後、グラフ5-5はリンイオンが注入された直後、グラフ5-6はシリコンイオンが注入された直後、グラフ5-7はボロンイオンが注入された直後、グラフ5-8はフッ素イオンが注入された直後の改質SOG膜7の赤外線吸収スペクトルである。

【0058】グラフ5-1に示すように、イオン注入前には、波数 (WAVE NUMBER) : 約3000 cm^{-1} と1250 cm^{-1} 付近に有機成分に起因する吸収ピークが見られる。尚、約3000 cm^{-1} 付近の吸収ピークはC-H結合の伸縮に起因し、1250 cm^{-1} 付近の吸収ピークはC-H結合の変角に起因するものである。しかし、グラフ5-2～5-8に示すように、イオン注入後は約3000 cm^{-1} および1250 cm^{-1} 付近に吸収ピークが見られなくなる。グラフ5-2～5-8に示すように、注入するイオン種を変えても改質SOG膜7の赤外線吸収スペクトルは変化しないことがわかる。従って、イオンが注入されることで、有機SOG膜6に含まれる有機成分が分解されることかわかる。

【0059】ところで、改質SOG膜7に水分および水蒸気が含まれているならば、図4に示す簡易プラズマ処理を施した場合のように、3600 cm^{-1} および930 cm^{-1} 付近に水蒸気による吸収ピークが見られるはずである。尚、3600 cm^{-1} 付近の吸収ピークはH-OH、Si-O

OHのO-H結合の伸縮に起因し、930 cm⁻¹付近の吸収ピークはSi-O-HのSi-O結合の伸縮に起因するものである。しかし、グラフ5-2-5-8には、そのような吸収ピークは見られない。従って、イオンが注入された直後には、有機SOG膜6に比べて改質SOG膜7に含まれる水分および水酸基が減少していることがわかる。

【0060】図6に、有機SOG膜6にイオンが注入された直後の赤外線吸収スペクトルをFT-IR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件およびイオン種は図3におけるそれと同じであり、イオン種を変えても改質SOG膜7の赤外線吸収スペクトルは変化しない。

【0061】図6において、グラフ6-1は有機SOG膜6の形成直後、グラフ6-2はイオンが注入された直後、グラフ6-3はイオンが注入されてからクリンルーム内で大気中に10日間晒された後の改質SOG膜7の赤外線吸収スペクトルである。

【0062】グラフ6-2-6-4に示すように、イオン注入が行われてから時間を経ても3600cm⁻¹および930cm⁻¹付近の吸収ピークはほとんど大きくならない。従って、改質SOG膜7に含まれる水分および水酸基は時間を経ても増大しないことがわかる。一方、図4に示すように、酸基プラズマ処理が施された有機SOG膜7は、3600cm⁻¹および930cm⁻¹付近の吸収ピークが時間を経ると大きくなくなっている。つまり、酸基プラズマ処理が施された有機SOG膜7に比べて、改質SOG膜7の吸水性は低下していることがわかる。

【0063】図7および図8に、有機SOG膜6に注入するイオンのドーピング量を変化させた場合の赤外線吸収スペクトルをFT-IR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、図7に示すのは加速エネルギー：30keVの場合、図8に示すのは加速エネルギー：140keVの場合であり、それぞれイオン注入後に300℃で30分間の熱処理が行われる。尚、イオン注入後の熱処理については同じでも同様な結果を得ることができる。また、注入するイオン種については図5に示したのと同じであり、イオン種を変えても改質SOG膜7の赤外線吸収スペクトルは変化しない。

【0064】図7および図8において、グラフ7-1およびグラフ8-1は有機SOG膜6の形成直後、グラフ7-2およびグラフ8-2はドーピング量：1×10¹⁴cm⁻²、グラフ7-3およびグラフ8-3はドーピング量：1×10¹⁵cm⁻²、グラフ7-4およびグラフ8-4はドーピング量：1×10¹⁶cm⁻²の場合の赤外線吸収スペクトルである。

【0065】グラフ7-1-8-4に示すように、イオンのドーピング量が増えるほど3600cm⁻¹および930cm⁻¹付近の吸収ピークが小さくなっていく。従って、注入されるイオンのドーピング量を増やすことにより、改質SOG膜7

に含まれる水分および水酸基が減少することがわかる。但し、ドーピング量：1×10¹⁴cm⁻²の場合には、有機SOG膜6の形成直後よりも膜中に含まれる水分および水酸基が増大している。しかし、図4に示すプラズマ処理を施した場合に比べれば、その増大の割合は極めて小さい。

【0066】このように、本発明形態によれば、有機SOG膜7に含まれる水分および水酸基が増大しないため、有機SOG膜6をエッチバックする工程を省けることなく、ピエゾホール9においてホイスンDビアなどの不良が起こるのを防止することができる。従って、本発明形態によれば、有機SOG膜7に酸基プラズマ処理を施す従来例に比べて製造上利便性が高くなり、スループットを向上させることができる。

【0067】図9に、有機SOG膜6にアルゴンイオンが注入された直後の赤外線吸収スペクトルをFT-IR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー：140keV、ドーピング量：1×10¹⁵cm⁻²である。

【0068】改質SOG膜7では、-CH（#3000cm⁻¹付近）やSi-CH₃（1250cm⁻¹付近）に関する吸収ピークが見られない。これは有機SOG膜6中の有機成分が分解したことを示唆している。また、O-H（3300cm⁻¹付近）やSi-O（1100cm⁻¹付近）の吸収強度は、イオン注入前後で、あまり大きな変化が無いことも分かる。

【0069】アルゴンは不活性な元素であるので、注入されたイオン衝撃のエネルギーが、上記過程の主たる要因であると考えられる。さらに、図5に示すように、その他のイオンでも同様の結果が得られており、注入するイオン種に依存しない過程が生じる要因であることを示唆している。また、有機SOG膜6中に含まれている化学結合の結合エネルギー（Si-O：800kJ/mol、Si-C：452kJ/mol、C-H：338kJ/mol、O-H：428kJ/mol）に着目すると、Si-Oの結合エネルギーは他の結合の2倍程度大きい。その結果として、Si-O結合の切断は顕著でなく、C-H結合が優先的に切断されていると考えられる。さらに、改質SOG膜7の赤外線吸収スペクトルにおいて、900cm⁻¹付近と2100-2300cm⁻¹に吸収ピークが新たに発生していることが分かった。これらの吸収は、Si-H結合に関するものと考えられる。

【0070】<A-2、炭素濃度(SIMS法)>図10に、イオン注入によって分解された有機成分（特に、炭素）の存在の有無を調べることを目的として、イオン注入前後の炭素濃度の深さ方向分布についてSIMS法を用いて評価した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー：140keV、ドーピング量：1×10¹⁵cm⁻²である。図10から、A-1で示すように有機成分が分解しても、ほとんどの炭素原子は膜中に残留していることが分かった。このとき、炭素濃度は膜中で均一であり、イ

オン注入前後で炭素濃度の分布の変化がないことが分かった。この結果は、炭素は揮発性化合物に変化せず、膜中に留まっていることを示唆している。また、その他のイオン（例えば、フッ素や酸素など）を注入した場合も、炭素の濃度分布が変化せず、膜中に残留していることを確認した。

【0071】尚、RDS（Rutherford Back Scattering method）による膜中の平均原子数の比は、有機SOG膜6ではO/Si：1.67、C/Si：0.3、改質SOG膜7ではO/Si：1.72、C/Si：0.3である。

【0072】一方、酸基プラズマ処理を用いて改質した場合、有機SOG膜6中の炭素（プラズマ処理前は5×10²²cm⁻³）が1×10¹⁹cm⁻³程度に減少することが既報に報告されている（C. K. Wang, L. M. Liu, H. C. Chue, H. C. Huang, M. S. Lin, Proc. of IEEE VLSI, p. 101 (1994)、参照）。イオン注入法を用いた改質SOG膜7では、炭素がほとんど残留しているの、酸基プラズマ処理を用いた場合とは異なる特性をもつことが期待される。

【0073】<A-3、ダンダリングバンド(ESR法)>図11に、有機SOG膜6にアルゴンイオンが注入された直後のダンダリングバンドをESR法によって測定した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー：140keV、ドーピング量：1×10¹⁵cm⁻²である。

【0074】有機SOG膜6では、基板表面に存在するフェンセチン（g=2.0064）以外には観測されなかった。このときのPhセチンの面密度は3.2×10¹²cm⁻²であった。一方、改質SOG膜7では、炭素のダンダリングバンド（g=2.0025）が観測されるようになる。このときの炭素のダンダリングバンドの面密度は3.0×10¹⁵cm⁻²であった。一方、図10の炭素濃度を深さ方向に積分すると炭素原子の面密度は、5×10¹⁷cm⁻²となる。炭素には結合手が4本あるため、全ての炭素の結合手が未結合である場合、2×10¹⁸cm⁻²のダンダリングバンドが存在することになる。ところが、実際に観測された炭素のダンダリングバンドの面密度が3.0×10¹⁵cm⁻²であることから、膜中炭素の結合手の99.95%は、膜中に存在する原子（炭素、酸素、炭素、シリコン）と結合していることになる。さらに、図9では、炭素と水素の結合に関する吸収は観測されていないので、炭素同士で結合しているか、またはシリコンや酸素と炭素同士で結合していることが推察される。

【B、改質SOG膜7の安定性】<B-1、耐熱性>耐熱性の指標として、まず、改質SOG膜7の膜厚減少に着目して評価した。図12に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を炭素濃度測定で30分間の熱処理を施したときの膜厚変化について示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー：140keV、ドーピング量：1×10¹⁵cm⁻²である。

【0075】有機SOG膜6に熱処理を施した場合、熱処理温度が高くなるに従って膜厚が減少する。この膜厚減少は、熱処理温度が高くなるにしたがって膜が緻密になることが原因であると考えられる。一方、改質SOG膜7は800℃で熱処理しても膜厚が減少しない。また、改質SOG膜7の膜厚は有機SOG膜6を800℃で熱処理した場合と同程度で膜が緻密化していることがわかる。【0076】<B-2、熱伝導特性>図13に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を炭素濃度測定で30分間の熱処理を施し、FT-IR法を用いて評価した結果を示す。400℃以上の熱処理では、温度を上げるにしたがって、Si-Hに関する吸収は減少していることが分かった。

【0077】図14に、改質SOG膜7を炭素濃度測定で30分間の熱処理を施し、TDS法を用いて評価した結果を示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー：140keV、ドーピング量：1×10¹⁵cm⁻²である。

【0078】400℃以上の熱処理では水素の脱離が観測される。FT-IR法で観測されたSi-Hに関する平均値される吸収ピークの方向と傾向が一致するので、Si-Hから解離した水素がTDS分析で観測されたものと考えられる。この結果、900cm⁻¹付近と2100-2300cm⁻¹の吸収はSi-Hに関する吸収であると考えられる。このことは、これまでに報告されていない。

【0079】イオンを注入することによって形成されるSi-H結合の形成過程には、イオン衝撃によって解離した水素（①メチル基を構成する炭素から解離した水素、②Si-O-HまたはH₂Oから解離した水素）が関与していると考えられる。すなわち、炭素や酸素が解離することによって形成されたシリコンのダンダリングバンドを、①または②の水素が充填していると考えられる。

【0080】さらに、TDS法を用いて改質SOG膜7と有機SOG膜6とを比較したところ、改質SOG膜7における各m/eの相対強度は、H₂O(m/e=2)：13、CH₃(m/e=15)：0.1、H₂O(m/e=18)：0.1、CO(m/e=28)：2.4、CO₂(m/e=44)：2.5である。一方、有機SOG膜6における各m/eの相対強度は、H₂O(m/e=2)：2.0、CO₂：同じ1.0である。このように、改質SOG膜7の方が、H₂O(m/e=18)やCH₃(m/e=15)に関する脱離が少なく、H₂O(m/e=2)やCO₂(m/e=44)が多いことが分かった。

【0081】<B-3、プラズマ耐性>酸基プラズマ処理の指標として、改質SOG膜7の膜厚減少に着目して評価した。図15に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を炭素濃度測定で30分間の熱処理を施したときの膜厚変化について示す。尚、イオン注入の条件は、加速エネルギー：140keV、ドーピング量：1×10¹⁵cm⁻²である。

2-である。

[0088] 有機SOG膜6を酸素プラズマに晒した場
合、膜が10%減少したのに対して、改質SOG膜7は
酸素プラズマに晒した場合は、膜が減少しないことが
分かった。但し、改質SOG膜7の膜厚は有機SOG膜
6に比べて25%減少している。以上の結果から、有機成
分が分解して減速するような条件でイオン注入した場
合、酸素プラズマで耐性を付与した膜に改質されること
が分かる。また、酸素プラズマに晒した場合よりもイ
オン注入した場合の方が膜厚減少が少ないことから、イ
オン注入した方が膜の密度が大いと考えられる。

[0083] 次に、イオン注入法を用いて膜表面だけを
改質した場合のアッシング耐性を評価した。図16に、
アッシング処理前後の熱収縮率スペクトルをFT-IR法で
測定した結果を示す。アッシングは、 λ 波ダウンスプロ
ーを用いて、膜が10 μm のレジストを除去できる条件で
行った。図16から、注入エネルギー20keVでアルゴンイ
オンを注入した場合、改質SOG膜の内部の有機SOG
膜は改質されずに残っていることが分かった。さらに、
この試料に対してアッシング処理を施しても、下の有
機SOG膜のメチル基の量が変化しないことが分かっ
た。この結果、イオンをドーズする深さが極浅い領域で
あっても、アッシング耐性が向上することが分かった。

[0084] <B-4. 水分透過性と吸湿性>有機SO
G膜6を酸素プラズマに晒すと有機成分が分解すること
が知られているが、その場合には、膜中水分が増大する
こと、およびS i-Oに隣接する水分子の吸湿性が増加する
ことが既に報告されている[C. K. Wang, L. M. Liu,
H. C. Cheng, H. C. Huang, M. S. Lin, Proc. of IEEE
VME, p.101 (1994). 参照]。

[0085] そこで、イオン注入で改質された改質SO
G膜7、酸素プラズマに晒すことによって改質された有
機SOG膜6、改質していない有機SOG膜6の吸湿性
について比較した。図17に、それぞれの改質処理前
後、および改質後にクリンルーム内で大気中に放置
し、膜中の水分を計測した結果を示す。膜中の水分量
は、赤外線吸収スペクトルのO-Hに関する吸収(3500cm⁻¹
付近)の面積強度を指標とした。このときのイオン種
はアルゴンであり、注入エネルギーは10keVである。酸素
プラズマに晒した場合、処理前後での水分増加だけでな
く、1日後でも水分が増加していることが分かる。一
方、イオン注入の場合には、イオン注入後に増加してい
ないだけでなく、クリンルーム内で大気中に放置して
も水分の増加は小さい。さらに、イオン注入した場合、
改質しなかったものよりも吸湿性が少なかった。

[0086] イオン注入した場合に吸湿性が少ない原因と
して、以下の原因が関係していると考えられる。

(1) B-2. で述べたように、イオン注入した膜中に多
くのS i-H結合をもつ[M. Doki, H. Watanabe, Y. F
urumura, Proc. of IEEE VME, p. 235 (1994). 参照]。

ンイオンを注入した場合(加速エネルギー:140keV,ド
ーズ量:1×10¹⁵cm⁻²)、図24は有機SOG膜6にリ
ンイオンを注入した場合(加速エネルギー:140keV,ド
ーズ量:1×10¹⁵cm⁻²)、図25は有機SOG膜6に酸
素プラズマ処理が施された場合(酸素プラズマ処理の条
件は図44におけるそれと同じ)を示す。

[0093] 図20に示すように、有機SOG膜6に何
れかのイオン注入した場合にも、リセスが発生している。
しかし、図21~図24に示すように有機SOG膜6に
イオン注入が行われた場合には、図25に示す酸素プラ
ズマ処理が施された場合と同様に、リセスは発生してい
ない。この結果からも、改質SOG膜7には有機成分が
含まれていないことがわかる。また、酸素イオンの注入
についても、上記の各イオンと同様の効果があることが
わかる。

[0094] 上記のA、~D.の結果をまとめると以下の
ようになる。改質SOG膜7の構造に関して以下のこ
とが分かった。

(1) C-H結合は減少する。
(2) S i-O結合の減少は比較的小さい。
(3) S i-H結合が存在する。
(4) 酸素は膜中に残留している。

[0096] 5. 膜中のダングリングボンドの数のほと
んどが酸素のものである。

(6) ダングリングボンドの数は膜中の酸素原子の数より
2倍程度少ない。

改質SOG膜7の安定性について、イオンを注入しなが
ら有機SOG膜6の結果と比較して、以下のことが分
かった。

[0097] (1) 耐熱性では、800℃まで膜厚減少がな
い。昇温しても水やO₂の吸着量は少ない。但し、本素
や酸素化合物は比較的多く吸着する。

(2) プラズマ(特にレジストのアッシング条件)に晒し
ても、膜厚減少が生じない。

[0098] (3) 吸着性は小さく、水分の透過は少な
くなる。

改質SOG膜7の透電率に関して以下のことが分かっ
た。

(1) イオンを注入すると透電率は高くなる。

[0099] (2) 注入するイオンに依存せず、比透電率
は3.5になった。改質SOG膜7を瞬間加熱膜として適
用した場合、図2(c)に示すようにピコホール9の開
閉に改質SOG膜7が露出する構造であっても、図21
~図25に示すようにリセスが発生することはない良好
なピコホール9の断面形状が得られることを確認した。

S i-CH₃ → (結合開裂、再結合) → H-S i, C-C, C-O

一方、酸素プラズマによるメチル基の分解は、式(4)

で表される。

S i-CH₃ → (酸化) → HO-S i, H₂O, CO₂

..... (4)

[0100] 次に、上記のA、~D.を測定するため
に、以下の各種特性について調べた結果を述べる。図2
6および図27に、改質SOG膜7におけるドーズ量
の違いによる熱収縮率特性の差を示す。これより、ド
ーズ量は1×10¹⁵cm⁻²以上必要であることがわかる。

[0101] 図28に、改質SOG膜7におけるリセ
ス率のドーズ量依存性を示す。但し、有機SOG膜6の
膜厚は、イオン注入無し、ドーズ量:1×10¹⁵cm⁻²、
1×10¹⁶cm⁻²については2500Åであり、ドーズ量:1×10¹⁴
cm⁻²については3000Åである。ドーズ量:1×10¹⁴cm⁻²
では、有機SOG膜6の膜厚が異なる間でもほぼ等しいリ
セス率が多いことから、膜厚が異なることがわかる。

[0102] 図29に、改質SOG膜7におけるドーズ
量の違いによる赤外線吸収スペクトルの変化を示す。イ
オン注入無し(有機SOG膜6)、ドーズ量:1×10¹⁴cm⁻²
ではC-Hのピークが大きくなり、有機成分が多くなっ
ている。また、ドーズ量:1×10¹⁴cm⁻²ではO-Hのピー
クが大きくなり、膜が水分を吸収するか又は膜中で
水分が生成されていることがわかる。それに対して、ド
ーズ量:1×10¹⁵cm⁻²、1×10¹⁶cm⁻²ではO-Hのピー
クが小さくなり、水分が少量ない良質な膜であること
がわかる。

[0103] 図30に、改質SOG膜7の熱処理による
高周波特性の変化を示す。改質SOG膜7は熱処理を
施しても特性カーブがほとんど変化しないことから、熱
的に安定であることがわかる。但し、熱処理を施すと、
ヒステリシスは若干大きくなる。

[0104] 図31に、熱処理温度の違いによる酸素ブ
ラズマ耐性を示す。改質SOG膜7は酸素プラズマ処理
を施して熱処理温度を上げても透電率がほとんど変化し
ない。これより、良質で安定な膜であることがわかる。

[0105] 図32に、ドーズ量の違いによる酸素プラ
ズマ耐性を示す。ドーズ量:1×10¹⁴cm⁻²では酸素プラ
ズマ処理を施すと透電率が大幅に増加し、イオン注入無
し(有機SOG膜6)と同程度になる。これより、酸素
プラズマ耐性を向上させるには、有機SOG膜6中の有
機成分をイオン注入によって分解することが重要である
ことがわかる。

[0106] 図33に、改質SOG膜7のXPS (X-ra
y Photoemission Spectroscopy) スペクトル(C1s)を
示す。改質SOG膜7中にはC-C結合およびC-O結
合が存在する。これより、前述した図17における推察
が正しいことがわかる。

[0107] 尚、イオン注入によるメチル基の分解は、
式(3)で表される。

..... (3)

[0108]

図26～図30に示す結果をまとめると以下のようになる。

(1) 改質SOG膜7は、ドーズ量: $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以上において、ヒステリシスの小さい良質な膜となる。
 (10109) (2) 改質SOG膜7のリーク電流は、有機SOG膜6と比べて小さくなる。
 (3) 改質SOG膜7は酸素プラズマに暴露されても膜質の劣化が少なくない。

(4) 改質SOG膜7の透過率は約3.5%になり、酸素プラズマの暴露および熱処理によって変化しない。

(10110) (5) 注入するイオン種に依存せず、改質SOG膜7の透過率は約3.5%になる。

(6) 改質SOG膜7中に残留する酸素は、新たにC-C結合やC-O結合を形成する。

(10111) (7) 改質SOG膜7の構造は、有機SOG膜6に酸素プラズマ処理を施した場合の構造とは異なる。

次に、図26～図30に示す各種特性を補完するため、以下の各種特性について調べた結果を述べる。

(10112) 図34に、有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して形成した改質SOG膜7を酸素プラズマに曝して窒素雰囲気中で熱処理を行った場合に、アルゴンイオンのドーズ量を減少させたときの膜質変化について検討する。尚、酸素プラズマ処理の条件は、マイクロウェーブプラズマ装置を用い、マイクロウェーブ出力: 100W、ガス種: 酸素、流量: 水素の混合ガス、圧力: 400Pa、処理温度: 220℃、処理時間: 2.5minである。熱処理の条件は、処理温度: 300～800℃、処理時間: 30minである。また、イオン注入の加速エネルギー: 140keVである。

(10113) 図15に説明したように、有機SOG膜6を酸素プラズマに曝した場合には膜質が大きく減少する。また、改質SOG膜7を酸素プラズマに曝した場合でも、ドーズ量: $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ のときにはやはり膜質が減少する。従って、酸素プラズマに曝した際に改質SOG膜7の膜質を防止するには、ドーズ量: $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以上が必要となることがわかる。

(10114) 図35は、アルゴンイオンのドーズ量: $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 、加速エネルギー: 20keVの場合におけるアルゴンの前面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真である。また、図35は、アルゴンイオンのドーズ量: $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 、加速エネルギー: 90keVの場合におけるアルゴンの前面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真である。

(10115) 図35および図36ではリセスが発生しているのに対し、図23 (加速エネルギー: 140keV) ではリセスが発生していない。これらの結果から、改質SOG膜7の膜質を防止するには、アルゴンイオンのドーズ量: $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 以上、加速エネルギー: 140keV以上必要であることが分かる。

(10116) 図37に、図14と同様の条件で H_2 O (m/e=18) についてTDS法を用いて評価した結果を示す。図14に説明したように、改質SOG膜7は H_2 O (m/e=18) や CH_3 (m/e=15) に関する膜厚が少ないことが分かる。

(10117) 図38および図39は、アルゴン9内にタンダステンブラグを形成した場合の断面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真である。図38は有機SOG膜6にアルゴン注入を行わない場合、図39は有機SOG膜6にアルゴンイオンを注入して改質SOG膜7を形成した場合 (ドーズ量: $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 、加速エネルギー: 140keV) である。

(10118) 図38に示すように、アルゴンイオンを注入しない場合にはアルゴン9内にタンダステンブラグが埋め込まれていない。これは、有機SOG膜6から H_2 Oや CH_3 が脱離したためであると考えられる。一方、図39に示すように改質SOG膜7ではアルゴン9内にタンダステンブラグで完全に埋め込まれている。これは、図14および図37に示すように、改質SOG膜7では H_2 Oや CH_3 に関する膜厚が少ないためであると考察される。

(10119) 図40は、改質SOG膜7に狭い間隔でメタルトレントを形成した場合の断面状態を断面SEM法で観察した顕微鏡写真である。改質SOG膜7は平坦性が非常に高く、膜に溝や凹凸などが生じていないことが分かる。

(10120) 図41に、タンダステンブラグまたはアルミ電極が形成されたアルゴンホールを1000個シリーズに曝した際の膜厚のばらつきを示す。図41 (a) は有機SOG膜6にイオン注入を行わないアルゴン9およびアルミ電極を形成した場合、図41 (b) はアルゴンイオンを注入した改質SOG膜7にアルゴン9およびアルミ電極を形成した場合、図41 (c) はアルゴンイオンを注入した改質SOG膜7にアルゴン9およびタンダステンブラグを形成した場合である。尚、アルゴン9の直径は $0.7 \mu\text{m}$ である。改質SOG膜7の場合の膜厚ばらつきは、有機SOG膜6の場合の膜厚ばらつきに比べてはるかに小さくなっていることが分かる。

(10121) 図42に、改質SOG膜7中のタンダステンブラグ、炭素膜、炭素膜のタンダステンブラグの各膜を示す。改質SOG膜7中のタンダステンブラグの膜厚は、炭素膜の膜厚よりも2倍も小さくなっていることが分かる。

(10122) 図43に、有機SOG膜6を300℃で熱処理した後にアルゴンイオンを注入して改質SOG膜7を形成した場合の膜厚のばらつきを示す。改質SOG膜7の膜厚は、密度が高い膜として知られているPE-TEOS膜と比べてもさらに高くなっていることが分かる。
 (10123) 以上詳述したように、改質SOG膜7を作製するために有機SOG膜6に注入するイオンに関し

て、以下の作用および効果を得ることができる。

① 上記の各イオン (フッ化シリコンイオン、フッ化ポリリンイオン、アルゴンイオン、リンイオン、シリコンイオン、ボロンイオン、フッ素イオン、酸素イオン) のうち、フッ素イオン単体を除く各イオンについては、アルミを酸化させる性質、ゲート絶縁膜2を低誘電率化させる性質、ソース・ドレイン領域4におけるリンまたはボロンの不純物拡散を抑制させる性質、のいずれも有していない。従って、これらのイオン (フッ化シリコンイオン、フッ化ポリリンイオン、アルゴンイオン、シリコンイオン、ボロンイオン、酸素イオン) を有機SOG膜6に注入すれば、前述したフッ素イオンに関する問題点を回避することができる。その結果、配線にアルミが用いられた場合でも、その配線が腐食されることはない。また、ゲート絶縁膜2が低誘電率化されることはない。そして、ソース・ドレイン領域4がリンまたはボロンの不純物拡散によって形成されている場合でも、その不純物拡散が抑制されることはない。従って、MOSトランジスタの素子特性を設計通りにすることができ、

(10124) 変リンイオンおよびリンの化合物イオンについては、有機SOG膜6中の水分とリンとが反応してリン酸 (H_3PO_4) が生成されることがあり、そのリン酸はフッ素イオンが腐食される恐れがある。また、シリコンイオンおよびシリコンの化合物イオンについては、改質SOG膜7の導電性が低くなる恐れがある。従って、リンイオン、リンの化合物イオン、シリコンイオン、シリコンの化合物イオンについては、フッ素イオン単体とは違って、改質SOG膜6へ注入するイオンとしてはあまり望ましくないといえる。

(10125) ③シリコンおよびシリコンの化合物イオンについては、改質SOG膜7の導電性が低くなり、時間経過としてその性能が劣化する。

③フッ素の化合物イオンは、フッ素イオン単体に比べて分子量が大きく拡散し難いため、フッ素イオン単体に比べて前記各性質が弱くなる。従って、フッ素の化合物イオンについても、前述したフッ素イオンに関する問題点を回避することができる。

(10126) ④⑤⑥⑦⑧⑨⑩をまとめると、有機SOG膜6に注入するイオンとしては、フッ素の化合物イオン (フッ化シリコンイオン、フッ化ポリリンイオンなど)、アルゴンイオン、ボロンイオン、酸素イオンが適している。

(10127) ところで、有機SOG膜6に注入するイオンとして、上記①の各イオン以外に以下に示す各イオンがあげられる。

(1) アルゴン以外の不活性ガスイオン (ヘリウムイオン、ネオンイオン、クリプトンイオン、キセノンイオン、ラドンイオン)。不活性ガスイオンは有機SOG膜6と反応しないため、イオン注入によって悪影響が生じる恐れが全くない。

(10128) (2) ボロンおよび炭素以外のIII b, IV b, Vb, VIb, VII bの各族の元素単体イオンおよびそれらの化合物イオン。特に、炭素、アルミ、イタリウム、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、臭素、アンチモン、ヨウ素、インジウム、スズ、テルル、鉛、ビスマスの元素単体イオンおよびそれらの化合物イオン。この中で、金属元素イオンについては、改質SOG膜7の透過率が低下する可能性がある。しかし、その透過率の低下はごく僅かであるため、特に高い透過率の増大を必要とされる場合以外には実用上問題ない。

(10129) (3) IVa族、Va族の元素単体イオンおよびそれらの化合物イオン。特に、チタン、バナジウム、ニオブ、ハフニウム、タンタルの元素単体イオンおよびそれらの化合物イオン。IVa, Va族の元素の化合物は誘電率が低いため、改質SOG膜7の誘電率を低くすることができ、

(10130) (4) 上記の各イオンを複数種類組み合わせ、用いる。この場合、各イオンの相乗作用によりさらに優れた効果を得ることができる。尚、上記各実施形態は以下のように変更にしてもよく、その場合でも同様の作用および効果を得ることができる。

(10131) (1) 各シリコン酸化膜5, 8を、プラズマCVD法以外の方法 (常圧CVD法、減圧CVD法、ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマCVD法、光励起CVD法、TEOS-CVD法、PVD (Physical Vapor Deposition) 法など) によって形成する。この場合、常圧CVD法で用いられるガスはシリコンと酸素 ($\text{SiH}_4 + \text{O}_2$) であり、成膜温度は400℃以下である。また、減圧CVD法で用いられるガスはモノシランと酸化炭素 ($\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$) であり、成膜温度は900℃以下である。

(10132) (2) 各シリコン酸化膜5, 8を、水分および水酸基を遮断する性質に加えて絶縁性および機械的強度が高い性質をもつ他の絶縁膜 (シリコン窒化膜、シリケートガラス膜など) に置き代える。その絶縁膜はCVD法やPVD法などどのような方法によって形成してもよい。

(10133) (3) ソース・ドレイン電極10および配線23を、アルミ以外の導電材料 (銅、金、銀、シリサイド、高融点金属、ドーパントシリコン、窒化チタン (TiN)、タンダステンチタン (TiW) などの合金) およびそれらの積層構造で形成する。

(10134) (4) 改質SOG膜7に熱処理を施す。この場合、改質SOG膜7中のタンダステンブラグの少なくなるため、吸湿性がさらに小さくなり、水分の透過もさらに少なくなる。

(10135) (5) 有機SOG膜6の組成を一般式 (2) で表されるものに置き代える。

(6) 有機SOG膜6を一般式 (1) で表される無機SOG膜に置き代え、その無機SOG膜にイオン注入を行

う。この場合には、無機SOG膜に含まれる水分および水酸基を低減させることができる。
 【0136】(7) 改質SOG膜7をバクシペーションとして使用する。この場合、デパバイスを機械的・化学的に磨耗に耐えることが可能とされたバクシペーション膜を得ることができる。

【0137】(8) 改質SOG膜7を多層配線構造における各配線の各層間絶縁膜に用いる場合、有膜SOG膜6へのイオン注入は以下の方法を用いてもよい。

(a) 各層の改質SOG膜6を形成する度にイオン注入を行う。例えば、2層の改質SOG膜7を形成する場合、1層目の配線に1層目の有膜SOG膜6を形成後にイオン注入を行って1層目の改質SOG膜7を形成し、次に、2層目の配線を形成し、続いて、2層目の配線に2層目の有膜SOG膜6を形成後にイオン注入を行って2層目の改質SOG膜7を形成する。

【0138】(b) 全層の改質SOG膜6を形成した後で一括してイオン注入を行う。例えば、2層の改質SOG膜7を形成する場合には、1層目の配線に1層目の有膜SOG膜6を形成し、次に、2層目の配線を形成し、続いて、2層目の配線に2層目の有膜SOG膜6を形成し、最後に、デパバイス表面にイオン注入を行うことで、1層目および2層目の有膜SOG膜6をそれぞれ改質SOG膜7にする。

【0139】以上、各実施形態について説明したが、各実施形態から把握できる請求項以外の技術思想について以下に記載する。

(4) 請求項1〜5のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法において、前記SOG膜の下層に絶縁膜を形成する工程と、前記SOG膜の上層に絶縁膜を形成する工程とを備えた半導体装置の製造方法。

【0140】(ロ) 請求項6に記載の半導体装置において、前記SOGの下層に形成された絶縁膜と、前記SOG膜の上層に形成された絶縁膜とを備えた半導体装置。このようにすれば、上層および下層の絶縁膜でSOG膜が挟まれたサンドウィッチ構造の層間絶縁膜を形成することができる。

【0141】

【発明の効果】

1) SOG膜に含まれる水分および水酸基を減少させることが可能な半導体装置の製造方法を提供することができる。

【0142】2) SOG膜に含まれる有機成分を分解させると共に、膜中に含まれる水分および水酸基を減少させることが可能な半導体装置の製造方法を提供することができる。

【0143】3) 平坦性に優れ、ボイスノイズなどの不良を回避することが可能な層間絶縁膜を備えた半導体装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態の製造方法を説明するための図解断面図。

【図2】第1実施形態の製造方法を説明するための図解断面図。

【図3】第2実施形態の製造方法を説明するための図解断面図。

【図4】第2実施形態の製造方法を説明するための図解断面図。

【図5】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図6】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図7】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図8】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図9】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図10】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図11】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図12】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図13】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図14】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図15】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図16】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図17】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図18】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図19】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図20】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図21】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図22】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図23】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図24】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図25】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図26】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図27】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図28】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図29】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図30】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図38】第1、2実施形態のデパバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図39】第1、2実施形態のデパバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図40】第1、2実施形態のデパバイスの断面状態を示す顕微鏡写真。

【図41】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図42】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図43】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図44】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図45】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図46】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図47】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図48】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図49】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図50】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図51】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図52】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図53】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図54】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図55】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図56】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図57】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図58】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図59】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図60】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図61】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図62】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図63】第1、2実施形態を説明するための特性図。

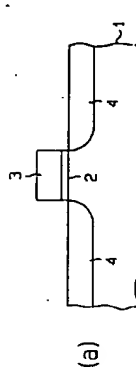
【図64】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図65】第1、2実施形態を説明するための特性図。

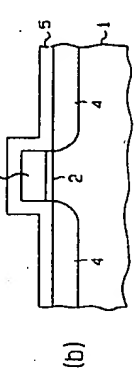
【図66】第1、2実施形態を説明するための特性図。

【図67】第1、2実施形態を説明するための特性図。

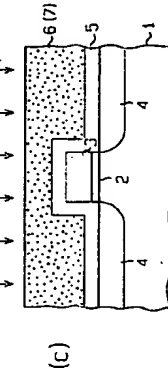
【図11】



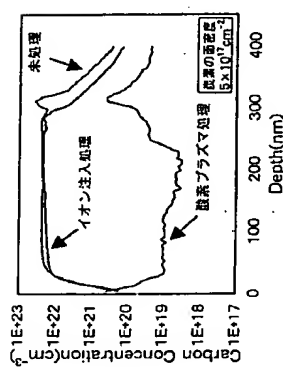
【図12】



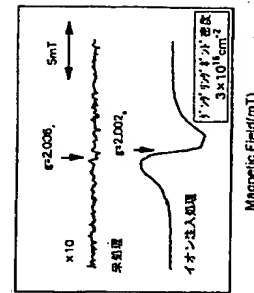
【図13】



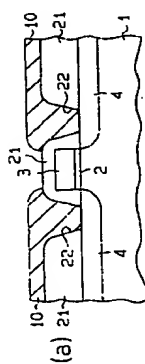
【図10】



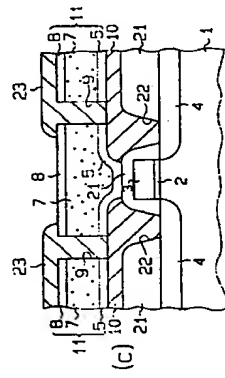
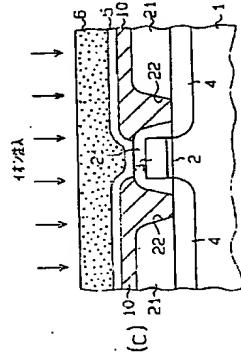
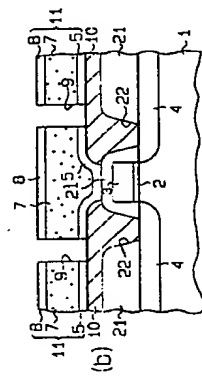
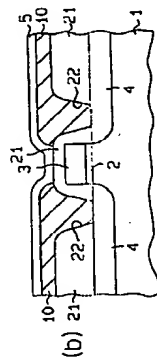
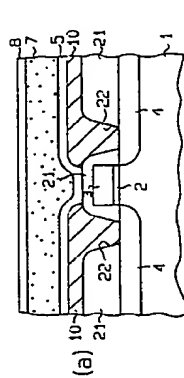
【図11】



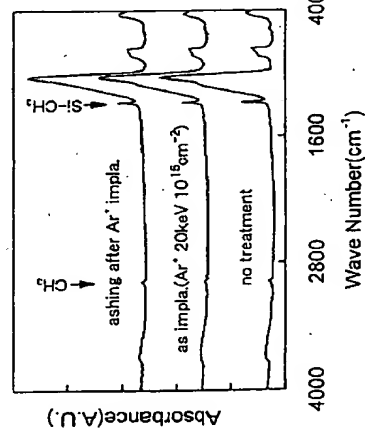
【図3】



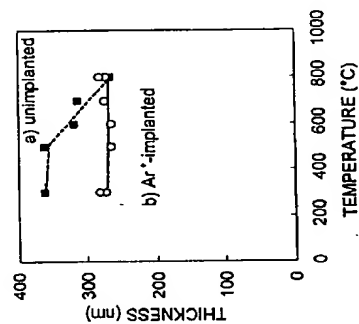
【図4】



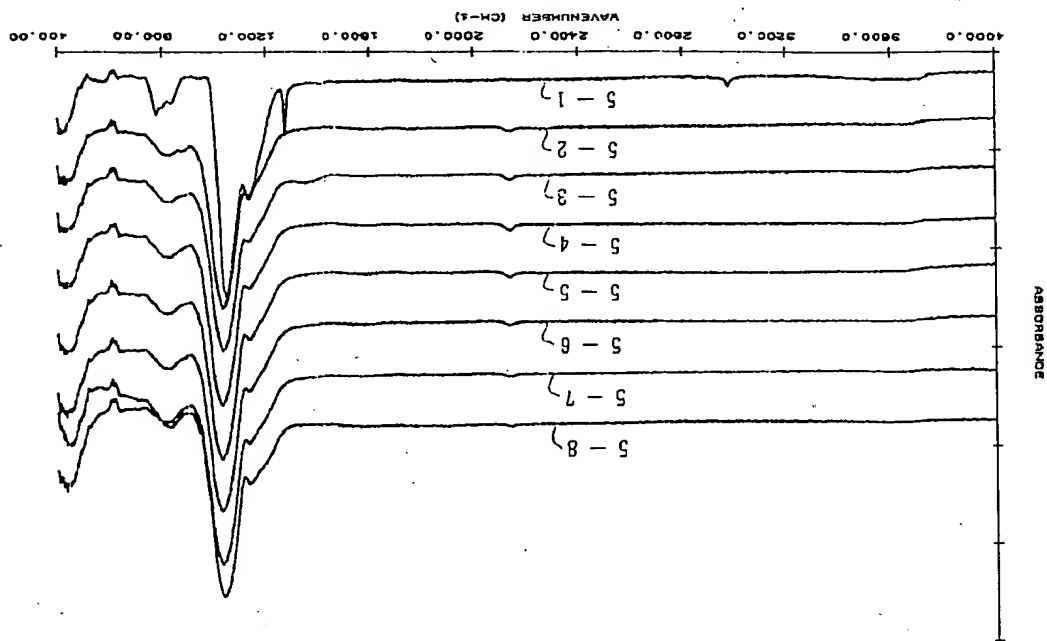
【図9】



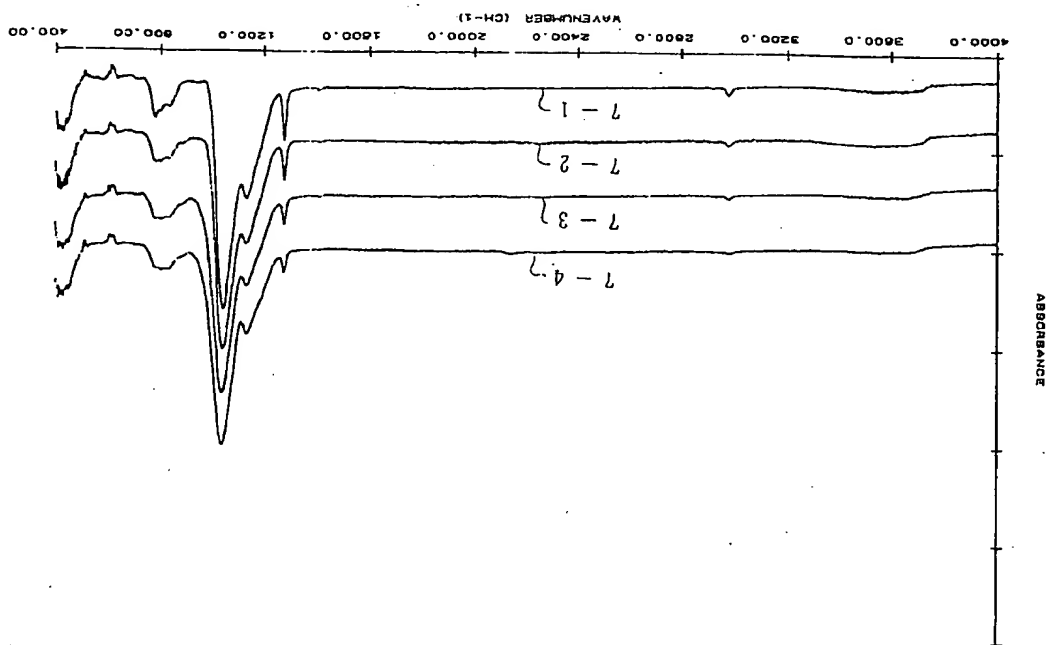
【図12】



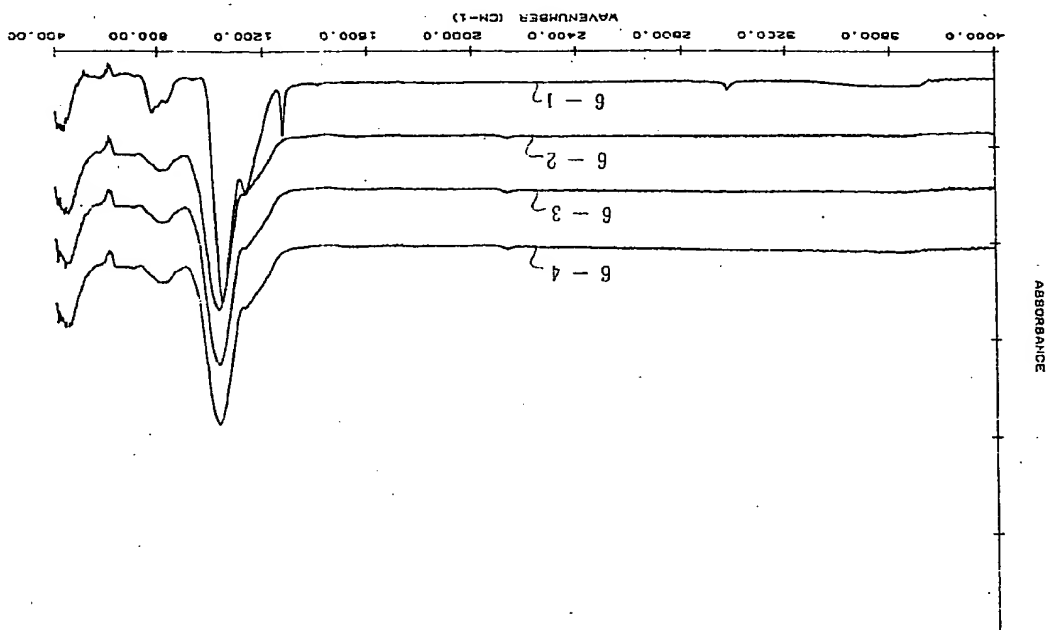
【図5】



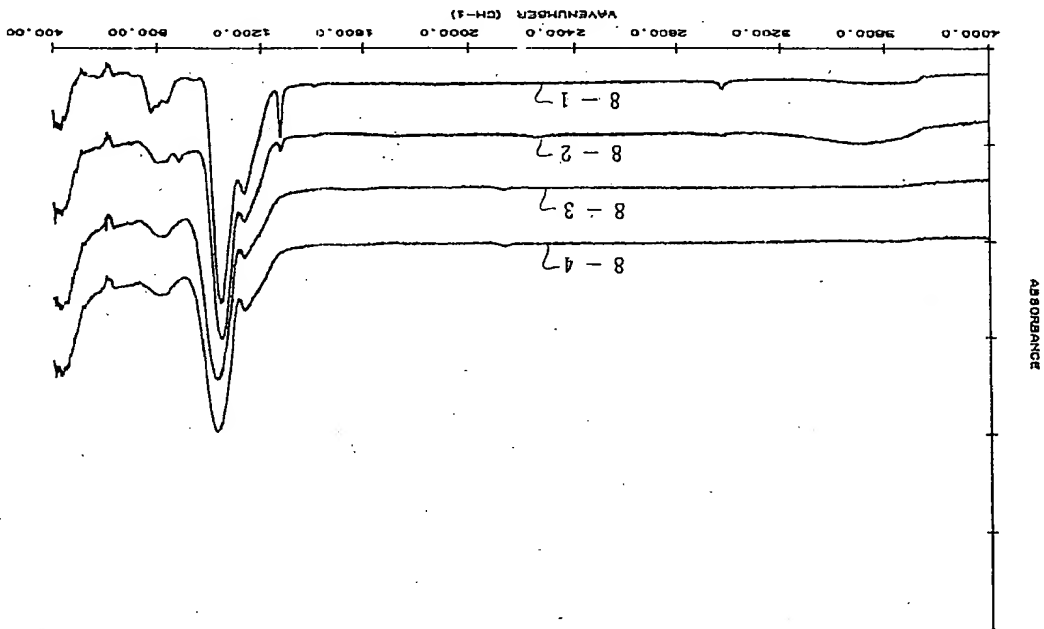
[147]



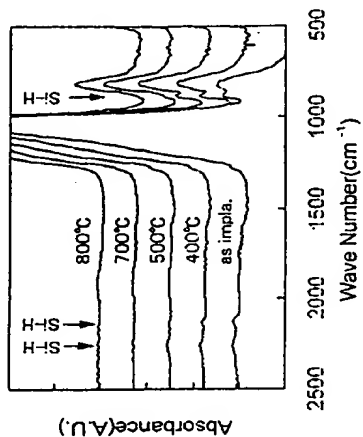
[146]



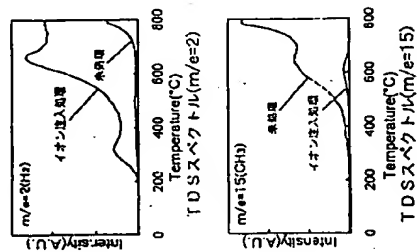
【図18】



【図13】



【図14】



【図15】

